

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-264195  
 (43)Date of publication of application : 11.10.1996

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
 H01M 8/12  
 H01M 8/24

(21)Application number : 07-091477 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 23.03.1995 (72)Inventor : HIBINO TAKASHI  
 USHIKI KENICHI  
 KUWABARA YOSHITAKA

## (54) NON-DIAPHRAGM SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL FOR CO-GENERATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide voltage in homogenous gas so as to take out current stably by printing two electrodes, in each of which catalytic ability in partial oxidation reaction of hydrocarbon is different from each other, on the same surface of an electrolyte sheet and introducing mixture gas of lower hydrocarbon and air.

CONSTITUTION: On the surface of a solid electrolyte sheet consisting of stabilized zirconia or perovskite type oxide, a Pd.Ag.Ni or Rh electrode and an electrode 3, which is made of Ag and the like and provided with no catalytic ability, are printed. A mixture gas of lower hydrocarbon such as methane and air is introduced, and even in homogeneous gas, voltage can be obtained, and electric current can be taken out stably. Under an operating condition of heating at a temperature of 700-1000° C, a mixture gas of the optimum composition ratio for partial oxidation between the lower hydrocarbon and oxygen is introduced, and electric power is taken out, while hydrogen and carbon monoxide are collected from a battery outlet. In this way, the thinning of electrolyte film 16 is dispensed with, and environmental preservation based on low exhaust of carbon dioxide and chemical cogeneration based on the generation of hydrogen and carbon monoxide can be accomplished at a low cost.



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-264195

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	8/02		H 01 M	8/02
	8/12			8/12
	8/24			8/24

審査請求 有 請求項の数 6 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-91477	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成7年(1995)3月23日	(72)発明者	日比野 高士 瀬戸市北脇町206番地の2
		(72)発明者	宇敷 建一 名古屋市北区名城2丁目1番地, 16の36
		(72)発明者	桑原 好孝 春日井市高森台6丁目19番地の8
		(74)指定代理人	工業技術院名古屋工業技術研究所長

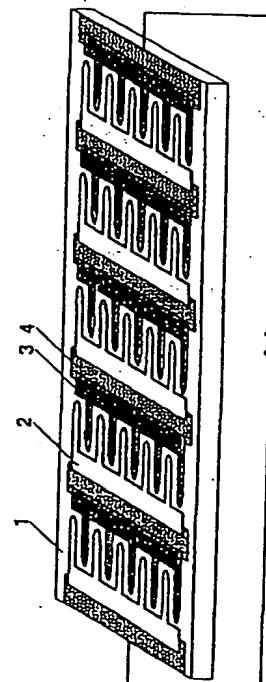
(54)【発明の名称】 コージェネレーション用非隔膜式固体電解質型燃料電池

## (57)【要約】

【目的】 固体電解質シートの同一表面上に触媒能の違う二種類の電極をプリントし、低級炭化水素と空気の混合ガス中でも発電できる燃料電池を構成することにより、電池装置の簡易化、電解質薄膜化の不要性、及び二酸化炭素の低減を可能にする。

【構成】 安定化ジルコニアやペロブスカイト型酸化物から成る電解質シートの同一表面上に炭化水素の部分酸化反応に対して触媒能が異なる二種類の電極を交互にプリントし、単電池間をインターフコネクターで接続することで電池を直列化し、また裏面にも同様な操作を行うことにより電池を並列化した燃料電池スタックに炭化水素と空気の混合ガスを1000°Cから700°Cで供給し、発電をするとともに水素と一酸化炭素を得る。

【効果】 装置構造の簡易さ、電解質薄膜化の不要性、二酸化炭素の低排出性及びケミカルコジエネレーションなどが可能となり、燃料電池の実用化を容易にし、またその設置場所や利用用途を広げる波及効果を持つ。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定化ジルコニアまたはペロブスカイト型酸化物の固体電解質シートの同一表面上にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をプリントした単純な構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能な非隔膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 低級炭化水素と空気の混合ガスを温度700~1000°Cといった高温領域で導入する請求項1記載の非隔膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 パラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極間の距離を狭めることにより、固体電解質を薄膜化することなく、燃料電池の内部抵抗を減少することを可能とした請求項1記載の非隔膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 固体電解質シートの同一表面上にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をそれぞれ交互にプリントし、各電池間をインターフォクターで接続することにより、燃料電池の直列化を可能とした請求項1記載の非隔膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 固体電解質シートの表と裏の両面にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をそれぞれ交互にプリントし、表と裏面の末尾にある同一電極間をインターフォクターで接続することにより、燃料電池の並列化を可能とした請求項1記載の非隔膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 燃料電池を発電することにより、電力と同時に水素と一酸化炭素を得ることを可能とした請求項1記載の非隔膜式固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、装置構造が単純で、内部抵抗を容易に低減できる固体電解質型燃料電池に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、燃料ガスと空気の混合ガス中でも安定に発電することを可能とすることにより、従来装置からガスシール材とセパレーターを取り除き、電解質を特殊な方法により薄膜化しなくてもよく、同時に二酸化炭素を排出しないかわりにより有用な化学物質を生成できる新しい高温型燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の固体電解質型燃料電池は、アノード室にメタンをはじめとした燃料ガス、カソード室に空気を別々に供給する隔膜方式でなければ、発電することができなかつた(エネルギー・資源, Vol. 13, No. 3, 36-43 (1992)、及び特開平5-74468号公報)。

【0003】 このために、ガスシール材やセパレーターを必要とし装置が複雑になるばかりか(特開平5-62

10

2

692号公報、特開平5-62693号公報)、これらセラミックス材料間の固相反応により電池の寿命が短かった。

【0004】 また、従来の固体電解質型燃料電池は、その内部抵抗を下げるために、固体電解膜を特殊な方法により数μmの厚さまで薄膜化しなければならず、これにより極めて高価なものであった(Proceedings of the third international symposium on solid oxide fuel cells, edited by S. C. Singhal Westinghouse Science and Technology Center, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 665-781 (1993))。

【0005】 さらに、従来の固体電解質型燃料電池は、メタンの完全燃焼のエネルギーを電力に変換しているため、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を排出していた。その他、室温型燃料電池に関して、電解質としてアルミナを、電極として白金とSrRuO<sub>x</sub>を使用し、水素と酸素の混合ガスを導入する電池も開発されているが、これらは、いわゆる第一世代燃料電池に属するものであり、本発明のものとは基本構成を異にするものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記従来技術を鑑みて、セラミックス部品をできるだけ少なくした装置構造を持ち、内部抵抗を容易な、しかも安価な方法で低減でき、同時に地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を排出せず、より有用な化学物質を生成する燃料電池を開発することを目標として検討を積み重ねた結果、安定化ジルコニアまたはペロブスカイト型酸化物の電解質シートの同一表面上にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をプリントし、低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明が解決しようとする課題は、ガスシール材とセパレーターを装置から取り除き、電解質を特殊な方法により薄膜化しなくてもよく、同時に二酸化炭素の排出量を低減できる新たな燃料電池を構成することである。

【0008】 すなわち、本発明は、装置構造の簡易さによる長寿命、電解質薄膜化の不要性による低コスト、二酸化炭素の低排出性による環境保全、水素と一酸化炭素の生成によるケミカルコジェネレーションなどを可能とした高温型燃料電池を提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電解質シートの同一表面上に炭化水素の部分酸化反応に対して触媒能

50

が違う二つの電極をプリントし、燃料ガスと空気の混合ガス中でも発電できるようにする。すなわち、上記課題を解決するための本発明の態様は、安定化ジルコニアまたはペロブスカイト型酸化物の固体電解質シートの同一表面上にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をプリントした単純な構造を持ち、メタンをはじめとする低級炭化水素と空気の混合ガスを導入することにより、均一ガス中でも電圧が得られ、電流を安定に取り出すことが可能な非隔膜式固体電解質型燃料電池、である。

【0010】本発明において、電解質としては、安定化ジルコニアまたはペロブスカイト型酸化物のセラミックスシートが使用される。安定化ジルコニアは酸化ジルコニウムの4価のジルコニウムイオンの一部を3価のイットリウムイオンで置換したものであり、また、ペロブスカイト型酸化物は酸化セリウムバリウムの4価のセリウムイオンの一部をイットリウムイオンをはじめとする3価のイオンで置換したものである。これらを加圧成形し、千数百度で焼結して、厚さ1mmのシートを形成する。固体電解質シートの同一表面上にパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極をスクリーン印刷または蒸着法によりプリントし、各電池間をインターネクターで接続することにより、燃料電池の直列化が可能である。また、これらの電極を、電解質シートの表と裏の両面に交互にプリントし、表と裏面の末尾のある同一電極間をインターネクターで接続することにより、燃料電池の並列化が可能である。各電池間を接続する手段は、電極と同様に金をインターネクターとして使用すればよく、新たな材料を必要としない。また、上記パラジウム・白金・ニッケルまたはロジウム電極と金電極間の距離は、特に限定されるものではないが、1mm～1μmが好適な例としてあげられる。

【0011】本発明において、作動条件としては、上記装置を700～1000°Cといった高温領域に加熱し、各低級炭化水素と酸素の部分酸化反応が起こる最適の組成比を持った混合ガスを導入するものであり、電池出力端子から電力を取り出し、同時に電池出口から水素と一酸化炭素を回収するものである。上記各種炭化水素としては、メタン、エタン、プロパンが好適なものとしてあげられるが、これに限らず、これと同効のものであれば同様に使用できることはいうまでもない。

#### 【0012】

【作用】低級炭化水素と空気の混合ガスを高温(700～1000°C)で導入することにより、燃料ガスと空気の混合ガス中にもかかわらず、燃料電池を発電できることが可能である。これにより、従来の燃料電池と異なり、固体電解質を薄膜化することなく、単に二つの電極間の距離を狭めるだけで、電池の内部抵抗を減少させる

ことが可能となる。また、同一表面上の各電池間をインターネクターで接続することにより、電圧が加算され、電池の直列化が可能となり、加えて、表面と裏面の末尾にある同一電極間をインターネクターで接続することにより、電池の内部抵抗が低減でき、電池の並列化が可能となる。さらに、燃料電池を発電することにより、電力と同時に水素と一酸化炭素を得ることが可能であり、電池放電時の出口ガス成分として、水素と一酸化炭素が生成され、二酸化炭素の排出を低減するばかりか、ケミカルコジェネレーションを可能とする。

#### 【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基づき具体的に説明するが、本発明は当該実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

図1は、本発明装置の実施例の一例であって、1は安定化ジルコニアやプロブスカイト型酸化物より成る固体電解質シートであり、2はパラジウム・白金・ニッケルまたはロジウムをはじめとした炭化水素の部分酸化反応に触媒能を持つ電極であり、3は金をはじめとした触媒能を持たない電極であり、4は電池間を接続するインターネクターであり、それらが交互に配列している。

【0014】この装置を1000°Cから700°Cに加熱し、燃料ガスと空気の混合ガスを手前から導入した。

【0015】実施例として、電解質シート9mm角、各電極面積0.09cm<sup>2</sup>の燃料電池にメタンと空気混合ガス(メタン:酸素比=2:1)を温度950°Cで導入した際の結果を以下に示す。

【0016】図2の単電池の放電曲線から分かるように、混合ガス中にもかかわらず、電池から数100mVの電圧が発生し、しかも電流を安定に取り出すことができた。

【0017】また、二つの電極間の距離を狭めることにより、電流電圧曲線の傾きが小さくなり、電池の内部抵抗が減少したことが分かった。

【0018】図3の直列電池の放電曲線から分かるように、同一表面上の二つの単電池をつなぐことにより、電圧が加算され電池に直列効果が現れた。

【0019】図4の並列電池の放電曲線から分かるように、表面と裏面の二つの単電池をつなぐことにより、電池の内部抵抗を低減でき電池に並列効果が現れた。

【0020】表1の本燃料電池放電時の出口ガス組成から分かるように、放電生成物としては水素と一酸化炭素がほとんどであり、二酸化炭素はわずかしか発生していなかった。

#### 【0021】

#### 【表1】

## 本燃料電池放電時のガス組成

	メタン	酸素	窒素	水素	一酸化炭素	二酸化炭素	その他
入口	40%	20%	40%	0%	0%	0%	0%
出口	23%	8%	40%	8%	2%	0.5%	19.5%

## 【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の燃料電池は、装置構造の簡易さ、電解質薄膜化の不要性、二酸化炭素の低排出性などが可能となり、燃料電池の実用化を容易にし、またその設置場所や利用用途を広げる波及効果を持つ。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本燃料電池及びその使用方法を示した説明図である。

【図2】本燃料電池の950°Cにおける発電特性に及ぼす電極間距離の効果を示した説明図である。

\*す電極間距離の効果を示した説明図である。

【図3】本燃料電池の950°Cにおける直列効果を示した説明図である。

【図4】本燃料電池の950°Cにおける並列効果を示した説明図である。

## 【符号の説明】

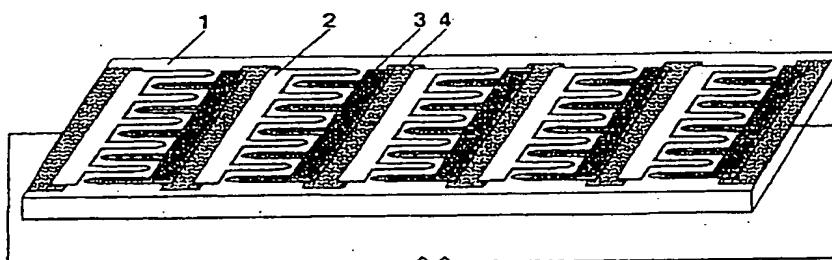
1 固体電解質シート

2 触媒能を持つ電極

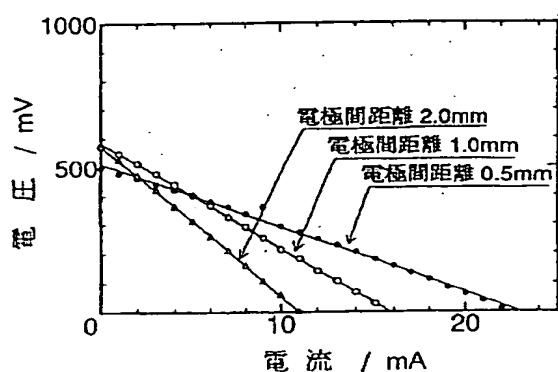
3 触媒能を持たない電極

4 単電池間をつなぐインターフォクター

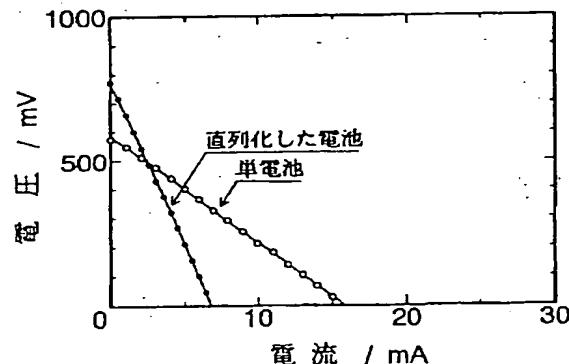
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

